

**MANUFACTURE OF BETA-TRICALCIUM PHOSPHATE SINTERING MATERIAL**

**Publication number:** JP59174567

**Publication date:** 1984-10-03

**Inventor:** KAWAMURA MOTOZOU; KUROKAWA RIICHI;  
ETSUNO TAKASHI

**Applicant:** KOGYO GIJUTSUIN

**Classification:**

- **International:** C04B35/447; A61C8/00; A61K6/033; A61L27/00;  
C04B35/00; C04B35/01; A61C8/00; A61K6/02;  
A61L27/00; C04B35/00; (IPC 1-7): A61F1/00;  
C04B35/00

- **European:**

**Application number:** JP19830049554 19830324

**Priority number(s):** JP19830049554 19830324

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59174567

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—174567

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/00  
// A 61 F 1/00

識別記号

庁内整理番号  
6375—4G  
7916—4C

⑬ 公開 昭和59年(1984)10月3日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

⑭ β—リン酸三カルシウム焼結材料の製法

⑫ 発明者 黒川利一

津島市字治町字旭24番地

⑯ 特 願 昭58—49554

⑫ 発明者 越野隆史

⑰ 出 願 昭58(1983)3月24日

尾張旭市庄南町1丁目2の1

⑱ 発明者 川村資三

⑰ 出 願 人 工業技術院長

犬山市大字犬山字中道20番地の  
3

⑱ 指定代理人 工業技術院名古屋工業技術試験  
所長

## 明 細 書

## 1 発明の名称

β—リン酸三カルシウム焼結材料の製法

## 2 特許請求の範囲

β—リン酸三カルシウム ( $\beta$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )  
ノモルに対し、フッ化アルミニウム ( $\text{AlF}_3$ ) を  
0.02 から 0.5 モルを加えた均一な混合粉末を  
調製し、これを用いて所望の形状に成形したものを  
1200°C から 1400°C の温度範囲で焼結する  
ことを特徴とする β—リン酸三カルシウム焼結  
材料の製法。

## 3 発明の詳細な説明

β—リン酸三カルシウム (以下  $\beta$ - $\text{C}_3\text{P}$  と略記  
する) は、人工骨の材料として有望であることから  
その合成及び焼結法について研究が行われているが、  
機械的強度の面で十分な性能のものが得られていない。  
その原因の一つは、 $\beta$ - $\text{C}_3\text{P}$  が  
1180°C で高温形の  $\alpha$ - $\text{C}_3\text{P}$  へ相転移し結晶密度が  
3.07 から 2.77 へ変化するのに伴って容積の膨張が起  
こり、焼結体組織が弱化的ることにある。

従来はこの現象を避けて  $\beta$ - $\text{C}_3\text{P}$  の相転移温度  
(1180°C) 以下の温度で加熱処理する方法がとられて  
きた。しかしリン酸三カルシウム粉末は、1250°C より  
低い温度では十分に焼結しないので、得られる焼結  
材料の強度に限界があつた。以上のように β—リン酸  
三カルシウムの高強度焼結材料を製造するのに、それ  
自身の相転移の性質が根本的な障害になつている。

本発明は  $\beta$ - $\text{C}_3\text{P}$  結晶の相転移を抑制することを  
目的に、多くの無機化合物について添加条件とその  
効果について検討しその結果フッ化アルミニウムが  
微量添加でも極めて顕著な効果を及ぼすことを見出  
したものである。以下さらに詳細に説明する。

β- $\text{C}_3\text{P}$  粉末の調製：リン酸水素カルシウム  
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を 850°C で 5 時間仮焼して β-  
 $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  を作り、これと炭酸カルシウム  
( $\text{CaCO}_3$ ) を 1:1 のモル比で調合し、ポットミ  
ルないしボールミルで湿式混合する。次いで乾燥  
した混合粉末を 1050°C で 24 時間以上加熱処

理し $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ を合成する。これをさらにボットミルないしボールミルで48時間以上湿式粉碎する。

上述のようにして調製された $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の粉末に、フッ化アルミニウムを加えて十分均一になるように湿式混合する。フッ化アルミニウムの添加量と $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の相転移抑制に及ぼす効果を検討した結果は以下のものであった。

$\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$  / モルに対し、フッ化アルミニウムを0.02~0.26モルの範囲で添加量を変えたバッチを調製し、これらを1200~1400°Cの温度範囲で焼結して、相転移によつて生成する $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{P}$  (高温形)の量的関係を検討した。このため $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ と $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の含量に対する $\alpha$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の割合を計算し $\beta$ - $\alpha$ 相転移率(%)とした。

フッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )を0.02モル添加では、1200°C焼結物の $\beta$ - $\alpha$ 相転移率は約40%にとどまつたが、焼結温度が1300、1350°Cになると相転移率は、ほとんど80%に達した。0.04モル添加した場合は、1200°Cなら相転移率は0%、さらに1300、1350

°Cの高温で熱処理しても、40~45%の程度にとどまつた。さらに添加量を0.06~0.08モルに増すと、1300、1350°Cの高温で焼結しても相転移率は15~20%程度に抑制された。図1にその結果を示す。

$\text{AlF}_3$ の添加は $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の相転移を抑止する。同時に $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ と反応してフッ素アパタイトを生成する。 $\text{AlF}_3$ の添加量が0.1モル以上になると、フッ素アパタイトの生成が優勢となり、リン酸三カルシウムは著るしく減少する。こうした結果から、 $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ に対する $\text{AlF}_3$ の添加は0.08モル以下に抑えるのが適当である。またフッ素アパタイトの生成量が高くなると焼結体の曲げ強度は低下する傾向を示した。相転移の抑制に対して十分な効果を発揮すると同時に、高い曲げ強度を維持する $\text{AlF}_3$ の最適添加量を検討した結果0.06~0.08モルの範囲であることが分つた。曲げ強度の測定結果の一部として、 $\text{AlF}_3$ 添加量0.06モル、焼結温度で1時間保持する条件で得られたものを表1に示す。

表 1

焼結温度 (°C)	1200	1250	1300	1350	1400
曲げ強度(kgf/cm <sup>2</sup> )	1050	1390	2060	1610	900

リン酸三カルシウム焼結体で2000 kgf/cm<sup>2</sup>を超える曲げ強度は、従来の水準をはるかに超えるが、これは $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ 結晶の相転移をフッ化アルミニウムを僅か0.06~0.08モル添加することによつて抑制し、1300、1350°Cの高温で $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の焼結を可能にしたためである。フッ化アルミニウムの添加が $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ の相転移温度に影響を与える理由について考察すると次のようである。熱分析及び熱天秤による測定からフッ化アルミニウムの分解ピーク温度は1200°C前後にあるが、分解で生じたフッ素は極めて迅速にリン酸三カルシウムと反応してフッ素アパタイトを生成する。一方活性状態のAl原子は、 $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$ 結晶格子に拡散し容易に固溶する。この固溶が結晶の自由エ

ネルギーを低下させ、したがつて相転移温度をひき上げる効果を及ぼしたものである。

このような高強度のリン酸三カルシウム焼結材料は、人工骨等の生体用セラミックスとしての用途が期待されることは勿論であるが、一般工業用の高強度材料として用途開発が期待できる。

以下に実施例を示す。

#### 実施例 1

既述した方法で合成した $\beta$ - $\text{Ca}_3\text{P}$  / モルに対しフッ化アルミニウム0.04モルを均一に混合した粉末を調製し、50mmφ、厚み6mmの円板をプレス成形した。これを電気炉にて1250°Cで1時間保持したのち炉内放冷した焼結体について曲げ強度及び生成結晶相を測定し次の結果を得た。

曲げ強度：1140 kgf/cm<sup>2</sup>

$\beta$ - $\alpha$ 相転移率(%)：33%

#### 実施例 2

$\beta$ -リン酸カルシウム / モルに対してフッ化アルミニウム0.06モルを混合した粉末を調製し実施例1と同様に円板をプレス成形して1300°C

で/時間保持する条件で焼結した。この焼結体の性質は次のようであつた。

曲げ強度：2060 kgf/cm<sup>2</sup>

$\beta \rightarrow \alpha$  相転移率(%)：26%

#### 実施例3

$\beta$ -リン酸三カルシウム/モルに対しフッ化アルミニウム0.08モルを添加した粉末を調製し実施例1、2と同様の円板をプレス成形して/350℃で/時間保持の条件で焼結した。得られた焼結体の性質は次のようであつた。

曲げ強度：1530 kgf/cm<sup>2</sup>

$\beta \rightarrow \alpha$  相転移率(%)：19%

#### 図面の簡単な説明

第1図は $\beta$ -リン酸三カルシウムに対するフッ化アルミニウムの添加率(モル比)と $\beta$ -リン酸三カルシウムの相転移に及ぼす効果との関係を表わしたものである。

横軸は $\beta$ -リン酸三カルシウム( $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ )に対するフッ化アルミニウム( $\text{AlF}_3$ )の添加率でありモル比で示す。縦軸は全リン酸三カルシウム

( $\beta$ -、及び $\alpha$ -リン酸三カルシウムの合量)に対する $\alpha$ -リン酸三カルシウムの割合を百分率で示す。

図中の(□印)、(●印)は試料の焼結温度(/時間保持の条件)を示す。

○印 ..... / 200℃

△印 ..... / 250℃

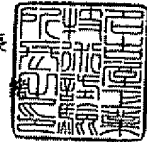
□印 ..... / 300℃

●印 ..... / 350℃

指定代理人

工業技術院名古屋工業技術試験所長

犬飼



第1図

